

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일

2020년 6월 4일 (04.06.2020)



(10) 국제공개번호

WO 2020/111545 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 4/325 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2019/014740

(22) 국제출원일:

2019년 11월 1일 (01.11.2019)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2018-0152743 2018년 11월 30일 (30.11.2018) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 왕문수 (WANG, Wen Xiu); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 정왕모 (JUNG, Wang Mo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 강민석 (KANG, Min Suk); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이상욱 (LEE, Sang Wook); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 백소라 (BAEK, So Ra); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 노은솔 (LHO, Eun Sol); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU,

ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, AND POSITIVE ELECTRODE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL

(54) 발명의 명칭: 양극 활물질, 상기 양극 활물질을 포함하는 양극 및 리튬 이차전지

(57) Abstract: The present invention relates to a positive electrode active material, a method for preparing the positive electrode active material, and a positive electrode and secondary battery comprising the positive electrode active material. The positive electrode active material comprises a nickel-cobalt-manganese-based lithium transition metal oxide including 60 mol% or more of nickel with respect to the total number of moles of metals, exclusive of lithium, wherein the nickel-cobalt-manganese-based lithium transition metal oxide is doped with doping element M<sup>1</sup> (doping element M<sup>1</sup> being a metal element including Al) and doping element M<sup>2</sup> (doping element M<sup>2</sup> being one or more metal elements selected from the group consisting of Mg, La, Ti, Zn, B, W, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ru, Cu, Cd, Ag, Y, Sc, Ga, In, As, Sb, Pt, Au, and Si). The nickel-cobalt-manganese-based lithium transition metal oxide includes doping element M<sup>1</sup> in an amount of 100-10,000 ppm, and includes doping elements M<sup>1</sup> and M<sup>2</sup> in a weight ratio of 50:50 to 99:1.

(57) 요약서: 본 발명은 리튬을 제외한 금속 총 몰수에 대하여, 60몰% 이상의 니켈을 포함하는 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물을 포함하며, 상기 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물은, 도핑원소 M<sup>1</sup>(상기 도핑원소 M<sup>1</sup>은 Al을 포함하는 금속 원소임) 및 도핑원소 M<sup>2</sup>(상기 도핑원소 M<sup>2</sup>는 Mg, La, Ti, Zn, B, W, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ru, Cu, Cd, Ag, Y, Sc, Ga, In, As, Sb, Pt, Au 및 Si로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속 원소임)에 의해 도핑된 것이고, 상기 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물은, 도핑원소 M<sup>1</sup>을 100 내지 10,000 ppm으로 포함하고, 도핑원소 M<sup>1</sup> 및 M<sup>2</sup>가 50:50 내지 99:1의 중량비로 포함된 양극 활물질, 상기 양극 활물질의 제조방법 및 상기 양극 활물질을 포함하는 양극 및 이차전지에 관한 것입니다.

WO 2020/111545 A1

## 명세서

### 발명의 명칭: 양극 활물질, 상기 양극 활물질을 포함하는 양극 및 리튬 이차전지

#### 기술분야

[1] 관련출원과의 상호 인용

[2] 본 출원은 2018년 11월 30일자 한국특허출원 제10-2018-0152743호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국특허출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3] 기술분야

[4] 본 발명은 리튬 이차전지용 양극 활물질, 상기 양극 활물질을 포함하는 양극 및 리튬 이차전지에 관한 것이다. 보다 구체적으로는, 본 발명은 고함량 니켈-함유 리튬 전이금속 산화물에 특정 도핑원소를 도핑함으로써, 분체 흡습성이 저하된 양극 활물질, 상기 양극 활물질을 포함하는 양극 및 리튬 이차전지에 관한 것이다.

#### 배경기술

[5] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 이러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지며, 사이클 수명이 길고, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[6] 리튬 이차전지는 리튬 이온의 삽입(intercalations) 및 탈리(deintercalation)가 가능한 활물질로 이루어진 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시킨 상태에서 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리 될 때의 산화와 환원 반응에 의해 전기 에너지가 생산된다.

[7] 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 코발트 산화물(LiCoO<sub>2</sub>), 리튬 니켈 산화물(LiNiO<sub>2</sub>), 리튬 망간 산화물(LiMnO<sub>2</sub> 또는 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 등), 리튬 인산철 화합물(LiFePO<sub>4</sub>) 등이 사용되었다. 또한, 리튬 니켈 산화물(LiNiO<sub>2</sub>)의 우수한 가역 용량은 유지하면서도 낮은 열 안정성을 개선하기 위한 방법으로, 니켈(Ni)의 일부를 코발트(Co)나 망간(Mn)/알루미늄(Al)으로 치환한 리튬 복합금속 산화물(이하 간단히 'NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물' 또는 'NCA계 리튬 복합 전이금속 산화물'이라 함)이 개발되었다. 그러나, 종래의 개발된 NCM계/NCA계 리튬 복합 전이금속 산화물은 용량 특성이 충분하지 않아 적용에 한계가 있었다.

[8] 이와 같은 문제점을 개선하기 위해, 최근에는 NCM계/NCA계 리튬 산화물에서 니켈(Ni)의 함량을 증가시키려는 연구가 이루어지고 있다. 그러나, 고함량 니켈(High-Ni)을 포함하는 NCM계/NCA계 리튬 산화물의 경우, Ni 함량 증가에 따라 NCM계/NCA계 리튬 산화물 중의 니켈이 안정성이 열위한 Ni<sup>3+</sup>로 존재하게

된다. 이에 따라, NCM계/NCA계 리튬 산화물이 불안정해지고, 공기 중의 수분 또는 전해액 중 용매와 NCM계/NCA계 리튬 산화물 중 니켈이 반응하여 하이드록시기를 생성하게 되어, 양극 활물질 내에 수분이 다량 존재한다는 문제점이 있었다. 더불어, 수분이 다량 존재하는 양극 활물질을 적용 시, 양극 활물질 내에 생성된 하이드록시기는 양극 활물질층에 포함되는 바인더와 반응하여 겔화를 일으키게 되므로, 양극 활물질 층의 균일성을 저하시켜 전극 및 전극 내부의 접착력 감소를 불러오고, 셀의 용량 미발현 및 출력 감소 등의 문제를 야기한다는 문제점이 있었다.

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

- [9] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명의 제1 기술적 과제는 고함량의 니켈을 포함하는 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물이 2종 이상의 도핑원소를 특정 비율로 도핑됨으로써, 수분 흡수성이 저하된 양극 활물질을 제공하는 것이다.
- [10] 본 발명의 제2 기술적 과제는 수분 흡수성이 저하된 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극을 제공하는 것이다.
- [11] 본 발명의 제3 기술적 과제는 상기 리튬 이차전지용 양극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

### 과제 해결 수단

- [12] 본 발명은 리튬을 제외한 금속 총 몰수에 대하여, 60몰% 이상의 니켈을 포함하는 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물을 포함하며, 상기 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물은, 도핑원소 M<sup>1</sup>(상기 도핑원소 M<sup>1</sup>은 Al을 포함하는 금속 원소임) 및 도핑원소 M<sup>2</sup>(상기 도핑원소 M<sup>2</sup>는 Mg, La, Ti, Zn, B, W, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ru, Cu, Cd, Ag, Y, Sc, Ga, In, As, Sb, Pt, Au 및 Si로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속 원소임)에 의해 도핑된 것이고, 상기 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물은, 도핑원소 M<sup>1</sup>을 100 내지 10,000 ppm으로 포함하고, 도핑원소 M<sup>1</sup> 및 M<sup>2</sup>가 50:50 내지 99:1의 중량비로 포함된, 양극 활물질을 제공한다.
- [13] 또한, 양극 집전체, 상기 양극 집전체 상에 형성되는 양극 활물질층을 포함하며, 상기 양극 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는 것인 양극을 제공한다.
- [14] 또한, 본 발명에 따른 양극을 포함하는, 리튬 이차전지를 제공한다.

### 발명의 효과

- [15] 본 발명에 따르면, 고함량 니켈을 포함하는 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물에 2종 이상의 도핑 원소를 특정 함량 및 비율로 도핑함으로써, 상기 양극 활물질이 공기 중의 수분을 흡수하는 흡수성을 억제할 수 있다.
- [16] 또한, 양극 활물질의 수분 흡수성을 억제함에 따라, 고함량 니켈을 포함하는 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물의 표면에 존재하는 리튬과 수분의

반응에 의한 LiOH 등 리튬 부산물의 생성을 저감할 수 있다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

[17] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[18] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[19]

[20] 본 명세서 전체에서, 평균 입경( $D_{50}$ )은 입자의 입경 분포 곡선에 있어서, 체적 누적량의 50%에 해당하는 입경으로 정의할 수 있다. 상기 평균 입경( $D_{50}$ )은 예를 들어, 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 상기 레이저 회절법은 일반적으로 서브미크론(submicron) 영역에서부터 수 mm 정도의 입경의 측정이 가능하며, 고 재현성 및 고 분해성의 결과를 얻을 수 있다.

[21]

### [22] 양극 활물질

[23] 본 발명에 따른 이차전지용 양극 활물질은 리튬을 제외한 금속 총 몰수에 대하여, 60몰% 이상의 니켈을 포함하는 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물을 포함하며, 상기 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물은, 도핑원소  $M^1$ (상기 도핑원소  $M^1$ 은 Al을 포함하는 금속 원소임) 및 도핑원소  $M^2$ (상기 도핑원소  $M^2$ 는 Mg, La, Ti, Zn, B, W, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ru, Cu, Cd, Ag, Y, Sc, Ga, In, As, Sb, Pt, Au 및 Si로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속 원소임)에 의해 도핑된 것이고, 상기 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물은, 도핑원소  $M^1$ 을 100 내지 10,000 ppm으로 포함하고, 도핑원소  $M^1$  및  $M^2$ 가 50:50 내지 99:1의 중량비로 포함된 것이다.

[24]

[25] 이를 보다 자세하게 설명하면, 본 발명에 따른 상기 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물은, 리튬을 제외한 금속 총 몰수에 대하여 니켈을 60 몰% 이상으로 포함한다. 이때, 상기 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물 내에 포함되는 니켈의 함량이 상기 범위 미만인 경우, 양극 활물질의 용량이 감소하여 고용량을 필요로 하는 전기 화학 소자에 적용할 수 없는 문제점이 있다. 상기 범위 내에서 니켈의 함량이 높을수록, 이를 포함하는 전지는 고용량 특성을 나타낼 수 있다. 다만, 니켈의 함량이 높을수록 코발트 및/또는 망간의 함량은 상대적으로 감소하게 되고, 이에 따라 충방전 효율 등이 저하될 수 있다. 이에, 상기 양극 활물질은 리튬을 제외한 전이금속 원소 총 몰수에 대하여, 니켈의 함량이 60 몰% 이상, 바람직하게는 60 몰% 내지 90 몰%, 더 바람직하게는 70몰% 내지 90몰%, 가장 바람직하게는 80몰% 내지 85몰%로 포함한다.

[26]

[27] 또한, 상기 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물은, 리튬을 제외한 금속 원소 총 몰수에 대하여, 코발트의 함량이 0몰% 내지 35몰%, 바람직하게는 3몰% 내지 20 몰%, 가장 바람직하게는 5몰% 내지 10몰%로 포함할 수 있다. 이때, 상기 코발트의 함량이 상기 범위를 벗어나 코발트의 함량이 35몰%를 초과하는 경우, 고함량의 코발트로 인해 원료 물질의 비용이 전체적으로 증가하며, 가역 용량이 다소 감소하는 문제점이 발생할 수 있다.

[28]

또한, 상기 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물은, 리튬을 제외한 금속 원소 총 몰수에 대하여, 망간의 함량이 0몰% 내지 35몰%, 바람직하게는 3몰% 내지 20 몰%, 가장 바람직하게는 5몰% 내지 10몰%로 포함할 수 있다. 상기 망간의 함량이 상기 범위로 포함될 경우, 활물질의 구조 안정성을 개선할 수 있다.

[29]

[30] 또한, 상기 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물은, 도핑원소 M<sup>1</sup> 및 M<sup>2</sup>에 의해 도핑된 것이다.

[31]

이때, 상기 도핑원소 M<sup>1</sup>은 Al을 포함하는 금속 원소이고, 상기 도핑원소 M<sup>2</sup>는 Mg, La, Ti, Zn, B, W, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ru, Cu, Cd, Ag, Y, Sc, Ga, In, As, Sb, Pt, Au 및 Si로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상, 바람직하게는 Mg, La 및 Ti로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상, 더 바람직하게는 Mg, La 및 Ti로 이루어진 군에서 선택된 2종 이상, 가장 바람직하게는 Mg, La 및 Ti를 모두 포함할 수 있다.

[32]

예를 들면, 상기 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물은 도핑원소 M<sup>1</sup>을 포함함에 따라 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물의 구조 안정성 개선으로 인해 양극 활물질이 공기 중의 수분을 흡습하는 수분 흡습성을 억제할 수 있다.

[33]

그러나, 상기 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물이 도핑원소 M<sup>1</sup>으로만 도핑될 경우, 용량 유지성이 열위할 수 있다.

[34]

[35] 본발명에 따르면, 상기 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물에 도핑원소 M<sup>1</sup> 및 M<sup>2</sup>를 특정 비율로 도핑함으로써, 구조 안정성 개선에 따라 양극 활물질의 수분 흡습성을 억제할 뿐만 아니라, 용량 특성을 개선하는 효과를 더욱 달성할 수 있다.

[36]

예를 들면, 상기 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물은 도핑원소 M<sup>2</sup>을 포함함에 따라 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물의 구조 안정성이 개선되어 이를 전지에 적용시 용량 특성을 개선할 수 있다.

[37]

[38] 상기 도핑원소 M<sup>1</sup>은, 상기 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물 총 중량 100 중량부에 대하여, 100 내지 10,000 ppm, 바람직하게는 1,000 내지 10,000 ppm, 가장 바람직하게는 3,000 내지 5,000 ppm으로 포함될 수 있다. 상기 도핑원소 M<sup>1</sup>

- 의 함량이 상기 범위를 만족할 때, 수분 흡습성 억제 효과가 극대화될 수 있다.
- [39] 예를 들면, 상기 도핑원소  $M^1$ 의 함량이 상기 범위 미만일 경우, 양극 활물질의 수분 흡습성 억제효과를 달성할 수 없고, 상기 범위를 초과할 경우, 에너지 밀도가 저하되어 이를 전지에 적용시 수명 특성이 저하될 수 있다.
- [40]
- [41] 또한, 상기 도핑원소  $M^1$  및  $M^2$ 가 50:50 내지 99:1의 중량비, 바람직하게는 60:40 내지 80:20의 중량비, 가장 바람직하게는 70:30 내지 80:20의 중량비로 포함될 수 있다. 예를 들면, 상기 도핑원소  $M^1$  및  $M^2$ 가 상기 범위의 중량비를 만족할 경우, 상기 양극 활물질의 흡습성이 더욱 억제될 수 있고, 이를 전지에 적용시 용량 특성을 개선할 수 있다.
- [42] 반면, 상기 도핑원소  $M^1$  및  $M^2$ 의 중량비가 상기 범위를 벗어나, 도핑원소  $M^1$ 의 비율이 상기 범위를 초과할 경우, 용량 특성이 열위해질 수 있고, 도핑원소  $M^1$ 의 비율이 상기 범위 미만일 경우, 도핑원소를 도핑함에 따른 양극 활물질의 흡습성 억제 효과가 열위해진다.
- [43]
- [44] 바람직하게는 상기 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 것이다.
- [45] [화학식 1]
- [46]  $Li_{1+a}[Ni_xCo_yMn_zM^1_wM^2_v]O_2$
- [47] 상기 화학식 1에서, 상기  $M^1$ 은 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물 내의 전이금속 사이트(site)에 치환된 도핑원소이며, Al을 포함하는 금속 원소일 수 있다.
- [48] 상기 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물은 상기 도핑원소  $M^1$ 과 도핑원소  $M^2$ 를 포함하고, 상기 도핑원소  $M^2$ 는 Mg, La, Ti, Zn, B, W, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ru, Cu, Cd, Ag, Y, Sc, Ga, In, As, Sb, Pt, Au 및 Si로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속 원소이다. 바람직하게는 상기  $M^1$ 은 Al이고, 상기  $M^2$ 는 Mg, La 및 Ti로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속 원소를 포함할 수 있고, 가장 바람직하게는 상기  $M^1$ 은 Al이고, 상기  $M^2$ 는 Mg, La 및 Ti를 모두 포함한다.
- [49] 한편, 상기  $1+a$ 는 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물 내의 리튬의 몰비를 나타내는 것으로,  $0 \leq a \leq 0.3$ , 바람직하게는  $0 \leq a \leq 0.15$ 일 수 있다.
- [50] 상기  $x$ 는 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물 내의 니켈 원소의 몰비를 나타내는 것으로,  $0.60 \leq x < 1$ , 바람직하게는  $0.60 \leq x \leq 0.90$ , 더 바람직하게는  $0.70 \leq x \leq 0.90$ , 가장 바람직하게는  $0.80 \leq x \leq 0.85$ 일 수 있다.
- [51] 상기  $y$ 는 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물 내의 코발트 몰비를 나타내는 것으로,  $0 < y < 0.35$ , 바람직하게는,  $0 < y \leq 0.1$ 일 수 있다.
- [52] 상기  $z$ 는 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물 내의 망간 몰비를 나타내는 것으로,  $0 < z < 0.35$ , 바람직하게는,  $0 < z \leq 0.1$ 일 수 있다.
- [53] 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물 내의 전이금속 몰비  $x, y, z$ 가 상기

범위를 만족할 때, 에너지 밀도가 우수하고, 고용량 특성을 나타내는 양극 활물질을 얻을 수 있다.

- [54] 상기  $w$ 는 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물 내의 도핑 원소  $M^1$ 의 몰비를 나타내는 것으로,  $0 < w \leq 0.01$ , 바람직하게는  $0.002 \leq w \leq 0.007$ , 더 바람직하게는  $0.003 \leq w \leq 0.006$ , 가장 바람직하게는  $0.003 \leq w \leq 0.005$ 일 수 있다. 상기 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물 내의 도핑 원소  $M^1$ 의 몰비가 상기 범위를 만족할 때, 수분 흡습성이 억제된 양극 활물질을 얻을 수 있다.
- [55] 상기  $v$ 는 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물 내의 도핑 원소  $M^2$ 의 몰비를 나타내는 것으로,  $0 < v \leq 0.005$ , 바람직하게는  $0.001 \leq v \leq 0.005$ , 더 바람직하게는  $0.002 \leq v \leq 0.004$ , 가장 바람직하게는  $0.002 \leq v \leq 0.003$ 일 수 있다. 상기 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물 내의 도핑 원소  $M^2$ 의 몰비가 상기 범위를 만족할 때, 용량 유지율이 향상된 양극 활물질을 얻을 수 있다.
- [56] 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물 내의 도핑 원소 몰비  $w, v$ 가 상기 범위를 만족하고,  $w \geq v$ 이고,  $1 \leq w/v \leq 15$ 일 경우, 수분 흡습성이 억제될 뿐만 아니라, 용량 유지율이 개선된 양극 활물질을 얻을 수 있다.
- [57]
- [58] 보다 구체적으로는, 상기 화학식 1로 표시되는 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물은,  $Li_{1+d}[Ni_xCo_yMn_zAl_w(Mg_{v1}La_{v2}Ti_{v3})]O_2$  (이때,  $v1+v2+v3=v$ 이고,  $w:(v1+v2+v3)=50:50$  내지  $99:1$ 임)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [59]
- [60] 한편, 상기 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물은, 상기 양극 활물질을 상대습도(Relative Humidity, RH) 60%, 25°C의 환경에서 1일 동안 방치한 후 상기 양극 활물질 표면에 존재하는 수산화 리튬 및 탄산 리튬 중 적어도 어느 하나를 포함하는 리튬 부산물의 총 함량이 양극 활물질 총 중량 100 중량부에 대하여 0.5 중량부 이하, 바람직하게는 0.1 내지 0.4 중량부일 수 있다.
- [61] 본 발명과 같이 도핑 원소  $M^1$  및  $M^2$ 를 도핑함에 따라 수분 흡습성이 억제된 양극 활물질의 경우, 양극 활물질의 구조 안정성이 개선됨에 따라 양극 활물질과 공기 중의 수분, 또는 양극 활물질과 전해액과의 부반응이 감소하여 양극 활물질 내 존재하는 하이드록시기가 저감되고, 이로 인하여 양극 활물질의 표면에 존재하는 리튬과, 하이드록시기의 반응에 의해 생성되는 수산화 리튬의 생성량이 저감될 수 있다.
- [62]
- [63] 바람직하게는, 상기 양극 활물질은 하기 식 1을 만족할 수 있다.
- [64] [식 1]
- [65]  $1.0 \leq (A1/A0) \leq 1.8$
- [66] 상기 식 1에서, 상기 A1은 상기 양극 활물질을 상대습도(Relative Humidity, RH) 60%, 25°C의 환경에서 1일 동안 방치한 후 측정된 양극 활물질의 표면에 존재하는 탄산 리튬의 함량이며, 상기 A0는 양극 활물질의 상기 방치 전에

측정한 양극 활물질의 표면에 존재하는 탄산 리튬의 초기 함량임.

[67] 예를 들면, 상기와 같이 수분 흡습 억제에 따라 수산화 리튬의 생성량이 저감되고, 이에 따라 LiOH와 CO<sub>2</sub>의 반응량 또한 저감되어 탄산 리튬의 함량 또한 저감되는 것일 수 있다.

[68]

[69] 또한, 상기 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물은 Al, Ti, W, B, F, P, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, Bi, Si, 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 코팅 원소를 포함하는 코팅층을 더 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 코팅층에 의해 상기 화학식 1로 표시되는 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물과 리튬 이차전지에 포함되는 전해액과의 접촉이 차단되어 부반응 발생이 억제되므로, 전지에 적용 시 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[70] 상기와 같이, 코팅 원소를 추가로 포함할 경우, 상기 코팅층 내 코팅 원소의 함량은 상기 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물 전체 중량에 대하여, 100 ppm 내지 10,000 ppm, 바람직하게는 200 ppm 내지 5,000 ppm일 수 있다. 예를 들면, 상기 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물 전체 중량에 대하여, 상기 범위로 코팅 원소를 포함할 경우, 전해액과의 부반응 발생이 더욱 효과적으로 억제되고, 전지에 적용 시 수명 특성이 더욱 향상될 수 있다.

[71] 상기 코팅층은 상기 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물의 표면 전체에 형성될 수도 있고, 부분적으로 형성될 수도 있다. 구체적으로, 상기 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물의 표면에 상기 코팅층이 부분적으로 형성될 경우, 상기 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물의 전체 표면적 중 5% 이상 100% 미만, 바람직하게는 20% 이상 100% 미만의 면적으로 형성될 수 있다.

[72]

[73] 상기 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물의 평균 입경(D<sub>50</sub>)은 8 $\mu$ m 내지 15 $\mu$ m, 바람직하게는 9 $\mu$ m 내지 14 $\mu$ m, 가장 바람직하게는 10 $\mu$ m 내지 13 $\mu$ m일 수 있다. 상기 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물의 평균 입경(D<sub>50</sub>)이 상기 범위를 만족할 경우, 우수한 전극 밀도 및 에너지 밀도를 구현할 수 있다.

[74]

#### [75] 양극 활물질의 제조 방법

[76] 한편, 상기 양극 활물질은 시판되는 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물을 구입하여 사용하거나, 당해 기술 분야에 알려진 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물의 제조방법에 의해 제조된 것일 수 있다.

[77] 예를 들면, 상기 화학식 1로 표시되는 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물은 니켈-코발트-망간계 전구체와 리튬원료물질, 도핑원소 M<sup>1</sup> 원료물질 및 도핑원소 M<sup>2</sup> 원료물질을 혼합한 후 소성하는 방법으로 제조될 수 있다.

[78]



- [79] 상기 니켈-코발트-망간계 전구체는 니켈-망간-코발트의 수산화물, 옥시 수산화물, 카보네이트, 유기착물 또는 도핑 원소  $M^2$ 를 포함하는 니켈-망간-코발트의 수산화물, 옥시 수산화물, 카보네이트, 유기 착물일 수 있다. 예를 들면, 상기 니켈-코발트-망간계 전구체는  $[Ni_xCo_yMn_z](OH)_2$ ,  $[Ni_yCo_zMn_w]O \cdot OH$  등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [80]
- [81] 상기 리튬 원료물질은 리튬 함유 탄산염(예를 들어, 탄산리튬 등), 수화물(예를 들어 수산화리튬 I수화물( $LiOH \cdot H_2O$ ) 등), 수산화물(예를 들어 수산화리튬 등), 질산염(예를 들어, 질산리튬( $LiNO_3$ ) 등), 염화물(예를 들어, 염화리튬( $LiCl$ ) 등) 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [82]
- [83] 상기 도핑원소  $M^1$  원료물질은 Al을 포함하는 화물, 수산화물, 옥시수산화물, 황산염, 탄산염, 할라이드, 황화물, 아세트산염, 카르복시산염 또는 이들의 조합 등일 수 있으며, 예를 들면,  $AlSO_4$ ,  $AlCl_3$ , Al-이소프로폭사이드(Al-isopropoxide),  $AlNO_3$  등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [84]
- [85] 상기 도핑원소  $M^2$  원료물질은 Mg, La, Ti, Zn, B, W, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ru, Cu, Cd, Ag, Y, Sc, Ga, In, As, Sb, Pt, Au, 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 도핑원소  $M^2$ 를 포함하는 산화물, 수산화물, 옥시수산화물, 탄산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 아세트산염, 카르복시산염 또는 이들의 조합 등일 수 있으며, 예를 들면,  $MgO$ ,  $Mg(OH)_2$ ,  $MgSO_4$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $TiO_2$ ,  $La_2CO_3$  등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [86]
- [87] 한편, 상기 소성은 600 내지 1000°C, 바람직하게는 700 내지 900°C에서 5 내지 30시간, 바람직하게는 10 내지 20 시간 동안 수행될 수 있다.
- [88]
- [89] 한편, 상기 양극 활물질이 코팅층을 포함할 경우, 상기 소성 이후에 코팅원료물질을 추가하여 혼합한 후 열처리를 수행하는 공정을 추가로 수행할 수 있다.
- [90] 상기 코팅원료물질은 Al, Ti, W, B, F, P, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, Bi, Si, 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소(이하, '코팅 원소'라 함)를 포함하는 산화물, 수산화물, 옥시수산화물, 탄산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 아세트산염, 카르복시산염 또는 이들의 조합 등일 수 있으며, 예를 들면,  $ZnO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $AlSO_4$ ,  $AlCl_3$ , Al-이소프로폭사이드(Al-isopropoxide),  $AlNO_3$ ,  $TiO_2$ ,  $WO_3$ ,  $AlF$ ,  $H_2BO_3$ ,  $HBO_2$ ,  $H_3BO_3$ ,  $H_2B_4O_7$ ,  $B_2O_3$ ,  $C_6H_5B(OH)_2$ ,  $(C_6H_5O)_3B$ ,  $[(CH_3(CH_2)_3O)_3B$ ,  $C_3H_9B_3O_6$ ,  $(C_3H_7O_3)B$ ,  $Li_3WO_4$ ,  $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O$ ,  $NH_4H_2PO_4$  등일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [91] 상기 코팅층 형성은 당해 기술 분야에 알려진 방법을 이용할 수 있으며, 예를 들면, 습식 코팅법, 건식 코팅법, 플라즈마 코팅법 또는 ALD(Atomic Layer Deposition) 등을 이용할 수 있다.
- [92] 상기 코팅층 형성을 위한 열처리는 100°C 내지 700°C, 바람직하게는 300°C 내지 450°C에서 1 내지 15시간, 바람직하게는 3 내지 8시간 동안 수행될 수 있다.
- [93]
- [94] 양극
- [95] 다음으로, 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극에 대해서 설명한다.
- [96] 본 발명에 따른 양극은, 양극 집전체, 상기 양극 집전체 상에 형성되는 양극 활물질층을 포함하며, 이때, 상기 양극 활물질층은 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하며, 필요에 따라 도전제 및/또는 바인더를 포함한다.
- [97] 이때, 상기 양극 활물질은 상술한 바와 동일하므로, 구체적인 설명을 생략하고, 이하 나머지 구성에 대해서만 구체적으로 설명한다.
- [98]
- [99] 상기 양극 활물질은 양극 활물질층 총 중량 100 중량부에 대하여 80 내지 99중량부, 보다 구체적으로는 85 내지 98.5중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 상기한 함량범위로 포함될 때 우수한 용량 특성을 나타낼 수 있다.
- [100]
- [101] 상기 양극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 양극 집전체는 통상적으로 3 내지 500 $\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있으며, 상기 집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [102]
- [103] 상기 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한 없이 사용 가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 도전제는 양극 활물질층 총 중량 100 중량부에 대하여 0.1 내지 15 중량부로 포함될 수 있다.
- [104]
- [105] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 집전체와의

접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 바인더는 양극 활물질층 총 중량 100 중량부에 대하여 0.1 내지 15 중량부로 포함될 수 있다.

[106]

[107] 본 발명의 양극은 상기한 양극 활물질을 이용하는 것을 제외하고는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기한 양극 활물질 및 선택적으로, 바인더 및/또는 도전제를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 양극 합재를 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조할 수 있다.

[108] 상기 용매로는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤(acetone) 또는 물 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 양극 합재가 적절한 점도를 갖도록 조절될 수 있는 정도면 충분하다.

[109]

[110] 또한, 다른 방법으로, 상기 양극은 상기 양극 합재를 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[111]

[112] 리튬 이차전지

[113] 또한, 본 발명은 상기 양극을 포함하는 전기화학소자를 제조할 수 있다. 상기 전기화학소자는 구체적으로 전지, 커패시터 등일 수 있으며, 보다 구체적으로는 리튬 이차전지일 수 있다.

[114] 상기 리튬 이차전지는 구체적으로, 양극, 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막 및 전해질을 포함하고, 상기 양극은 앞서 설명한 바와 동일하므로, 구체적인 설명을 생략하고, 이하 나머지 구성에 대해서만 구체적으로 설명한다.

[115] 또한, 상기 리튬 이차전지는 상기 양극, 음극, 분리막의 전극 조립체를 수납하는 전지용기, 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.

[116]

[117] 상기 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 위치하는 음극 활물질층을 포함한다.

[118] 상기 음극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 음극 집전체는 통상적으로  $3\mu\text{m}$  내지  $500\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있으며, 양극 집전체와 마찬가지로, 상기 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[119]

[120] 상기 음극 활물질층은 음극 활물질과 함께 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함한다.

[121] 상기 음극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물이 사용될 수 있다. 구체적인 예로는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질탄소 등의 탄소질 재료; Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Si합금, Sn합금 또는 Al합금 등 리튬과 합금화가 가능한 금속질 화합물;  $\text{SiO}_\beta$  ( $0 < \beta < 2$ ),  $\text{SnO}_2$ , 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물과 같이 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 금속산화물; 또는 Si-C 복합체 또는 Sn-C 복합체과 같이 상기 금속질 화합물과 탄소질 재료를 포함하는 복합물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 상기 음극활물질로서 금속 리튬 박막이 사용될 수도 있다. 또, 탄소재료는 저결정성 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소 (soft carbon) 및 경화탄소 (hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 무정형, 판상, 인편상, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연, 키시흑연 (Kish graphite), 열분해 탄소 (pyrolytic carbon), 액정피치계 탄소섬유 (mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체 (meso-carbon microbeads), 액정피치 (Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스 (petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다.

[122] 상기 음극활물질은 음극 활물질층의 총 중량 100 중량부에 대하여 80 중량부 내지 99중량부로 포함될 수 있다.

[123]

[124] 상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 활물질층의 총 중량 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 10 중량부로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는,

폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생

셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 니트릴-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[125] 상기 도전재는 음극활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 활물질층의 총 중량 100 중량부에 대하여 10 중량부 이하, 바람직하게는 5 중량부 이하로 첨가될 수 있다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[126]

[127] 예를 들면, 상기 음극 활물질층은 음극 집전체 상에 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 음극 합재를 도포하고 건조함으로써 제조되거나, 또는 상기 음극 합재를 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수 있다.

[128]

[129] 상기 음극 활물질층은 일례로서 음극 집전체 상에 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 음극 합재를 도포하고 건조하거나, 또는 상기 음극 합재를 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[130]

[131] 한편, 상기 리튬 이차전지에 있어서, 분리막은 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고흡점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 분리막이 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될

수 있다.

[132]

[133] 또한, 본 발명에서 사용되는 전해질로는 리튬 이차전지 제조시 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등을 들 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[134] 구체적으로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.

[135] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 유기 용매로는, 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate),  $\gamma$ -부티로락톤( $\gamma$ -butyrolactone),  $\epsilon$ -카프로락톤( $\epsilon$ -caprolactone) 등의 에스테르계 용매; 디부틸 에테르(dibutyl ether) 또는 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등의 에테르계 용매; 시클로헥사논(cyclohexanone) 등의 케톤계 용매; 벤젠(benzene), 플루오로벤젠(fluorobenzene) 등의 방향족 탄화수소계 용매; 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate, DEC), 메틸에틸카보네이트(methylethylcarbonate, MEC), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC) 등의 카보네이트계 용매; 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올계 용매; R-CN(R은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류; 디메틸포름아미드 등의 아미드류; 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류; 또는 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다. 이 중에서도 카보네이트계 용매가 바람직하고, 전지의 충방전 성능을 높일 수 있는 높은 이온전도도 및 고유전율을 갖는 환형 카보네이트(예를 들면, 에틸렌카보네이트 또는 프로필렌카보네이트 등)와, 저점도의 선형 카보네이트계 화합물(예를 들면, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트 또는 디에틸카보네이트 등)의 혼합물이 보다 바람직하다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[136]

[137] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlO}_4$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiI}$ , 또는  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할

수 있다.

[138]

[139] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로 에틸렌카보네이트 등과 같은 할로알킬렌카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있다. 이때 상기 첨가제는 전해질 총 중량 100 중량부에 대하여 0.1 내지 5 중량부로 포함될 수 있다.

[140]

[141] 상기와 같이 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지는 우수한 방전 용량, 출력 특성 및 수명 특성을 안정적으로 나타내기 때문에, 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하다.

[142] 이에 따라, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩이 제공된다.

[143] 상기 전지모듈 또는 전지팩은 파워 툴(Power Tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차, 및 플러그인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; 또는 전력 저장용 시스템 중 어느 하나 이상의 중대형 디바이스 전원으로 이용될 수 있다.

[144] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

[145] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위전지로도 바람직하게 사용될 수 있다.

[146]

### 발명의 실시를 위한 형태

[147] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[148]

[149] 실시예

[150] 실시예 1

- [151] NiSO<sub>4</sub>, CoSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub> 및 LaCl<sub>3</sub>를 니켈:코발트:망간:알루미늄:마그네슘:탄타늄:티타늄의 몰비가 8:1:1:0.03:0.004:0.004:0.002이 되도록 하는 양으로 이온 교환수 중에 녹여 0.01M의 전이금속 수용액을 준비하였다.
- [152] 상기 전이금속 분체 수용액이 담겨있는 용기를 50°C로 설정된 10L의 배치식 반응기에 연결하였다. 추가로, 0.2M 농도의 암모늄 수용액과, 0.1% 농도의 수산화나트륨 수용액을 준비하여 각각 상기 반응기에 연결하였다. 상기 반응기에 탈이온수 1L를 넣은 뒤 질소가스를 반응기에 10L/분의 속도로 퍼징하여 물 속의 용존 산소를 제거하고, 상기 반응기 내를 비산화 분위기로 조성하였다.
- [153] 이후, 상기 전이금속 수용액을 100mL/분, 수산화 나트륨 수용액을 50mL/분, 암모늄 수용액을 100mL/분의 속도로 반응기에 각각 투입하여 5 시간 동안 공침 반응시켜 전이금속 수산화물의 입자를 침전시켰다. 침전된 전이금속 수산화물의 입자를 분리해서 수세 후, 80°C에서 3시간 동안 건조하여 양극 활물질 전구체를 제조하였다.
- [154] 상기에서 제조한 양극 활물질 전구체와 LiOH를 Me:Li의 몰비가 1:1.05이 되도록 혼합하고, 산소 분위기에서 1,000°C로 5시간 소성하여 양극활물질을 제조하였다.
- [155]
- [156] **실시예 2**
- [157] NiSO<sub>4</sub>, CoSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub> 및 MgCl<sub>2</sub>를 니켈:코발트:망간:알루미늄:마그네슘의 몰비가 8:1:1:0.03:0.004의 몰비가 되도록 하는 양으로 이온 교환수 중에 녹여 전이금속 수용액을 준비하였고, 이를 이용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하였다.
- [158]
- [159] **실시예 3**
- [160] NiSO<sub>4</sub>, CoSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub> 및 LaCl<sub>3</sub>를 니켈:코발트:망간:알루미늄:탄타늄의 몰비가 8:1:1:0.03:0.002의 몰비가 되도록 하는 양으로 이온 교환수 중에 녹여 전이금속 수용액을 준비하였고, 이를 이용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하였다.
- [161]
- [162] **실시예 4**
- [163] NiSO<sub>4</sub>, CoSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub> 및 TiCl<sub>4</sub>를 니켈:코발트:망간:알루미늄:티타늄의 몰비가 8:1:1:0.03:0.004의 몰비가 되도록 하는 양으로 이온 교환수 중에 녹여 전이금속 수용액을 준비하였고, 이를 이용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하였다.
- [164]



[165] 실시예 5[166] NiSO<sub>4</sub>, CoSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub> 및 LaCl<sub>3</sub>를

니켈:코발트:망간:알루미늄:마그네슘:란타넘의 몰비가 8:1:1:0.03:0.004:0.002의 몰비가 되도록 하는 양으로 이온 교환수 중에 녹여 전이금속 수용액을 준비하였고, 이를 이용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하였다.

[167]

[168] 실시예 6[169] NiSO<sub>4</sub>, CoSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub> 및 TiCl<sub>4</sub>를

니켈:코발트:망간:알루미늄:마그네슘:티타늄의 몰비가 8:1:1:0.03:0.004:0.004의 몰비가 되도록 하는 양으로 이온 교환수 중에 녹여 전이금속 수용액을 준비하였고, 이를 이용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하였다.

[170]

[171] 실시예 7[172] NiSO<sub>4</sub>, CoSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub> 및 LaCl<sub>3</sub>를

니켈:코발트:망간:알루미늄:티타늄:란타넘의 몰비가 8:1:1:0.03:0.004:0.002의 몰비가 되도록 하는 양으로 이온 교환수 중에 녹여 전이금속 수용액을 준비하였고, 이를 이용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하였다.

[173]

[174] 비교예 1

[175] NiSO<sub>4</sub>, CoSO<sub>4</sub> 및 MnSO<sub>4</sub>를 니켈:코발트:망간의 몰비가 8:1:1의 몰비가 되도록 하는 양으로 이온 교환수 중에 녹여 전이금속 수용액을 준비하였고, 이를 이용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하였다.

[176]

[177] 비교예 2

[178] NiSO<sub>4</sub>, CoSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub> 및 AlCl<sub>3</sub>를 니켈:코발트:망간:알루미늄의 몰비가 8:1:1:0.03의 몰비가 되도록 하는 양으로 이온 교환수 중에 녹여 전이금속 수용액을 준비하였고, 이를 이용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하였다.

[179]

[180] 비교예 3[181] NiSO<sub>4</sub>, CoSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub> 및 LaCl<sub>3</sub>를

니켈:코발트:망간:마그네슘:란타넘:티타늄의 몰비가 8:1:1:0.004:0.004:0.002의 몰비가 되도록 하는 양으로 이온 교환수 중에 녹여 전이금속 수용액을 준비하였고, 이를 이용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로

양극 활물질을 제조하였다.

[182]

[183] **비교예 4**

[184] NiSO<sub>4</sub>, CoSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub> 및 LaCl<sub>3</sub>를

니켈:코발트:망간:알루미늄:마그네슘:란타넘:티타늄의 몰비가

8:1:1:0.01:0.01:0.01:0.01이 되도록 하는 양으로 이온 교환수 중에 녹여 0.01M의 전이금속 수용액을 수용액을 준비하였고, 이를 이용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하였다.

[185]

[186] **실험예 1: 흡습량 측정**

[187] 상기 실시예 1~7 및 비교예 1~4에서 제조한 양극 활물질의 흡습량을 평가하였다.

[188] 구체적으로, 실시예 1~7 및 비교예 1~4에서 제조한 양극 활물질을 25°C, 습도 60%의 동일한 조건에서 대기 중에 방치하였고, 양극 활물질의 제조 직후와 방치 후 24시간이 경과한 후의 양극 활물질의 수분 함유량을 흡습량 측정 장치(Karl fischer water determination, Mettler Toledo 社, Germany)를 통하여 분석하였으며, 그 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[189] [표1]

	제조 직후(ppm)	흡습 이후(ppm)
실시예 1	181	584
실시예 2	175	654
실시예 3	173	666
실시예 4	180	589
실시예 5	168	595
실시예 6	183	640
실시예 7	166	598
비교예 1	167	994
비교예 2	147	664
비교예 3	168	1004
비교예 4	170	764

[190] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1~7에서 제조한 양극 활물질의 흡습량이 비교예 2와 같이 Al만을 도핑한 경우의 양극 활물질의 흡습량보다 동등 우위의 결과를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 비교예 1, 3, 4와 같이 도핑원소로서 Al을 포함하지 않는 경우에 비해서는 수분 흡습량이 현저히

개선된 것을 확인할 수 있었다.

[191]

[192] **실험예 2: 잔류 리튬 측정**

[193] 실시예 1~6 및 비교예 1, 2, 4에서 제조한 양극 활물질의 표면에 존재하는 잔류 리튬의 함량을 측정하기 위해, pH meter로서 pH metromh를 이용하여 pH 적정(pH titration)을 수행하였다. 구체적으로, 실시예 1~7 및 비교예 1~4에서 제조한 양극활물질 분말 10g과, 증류수 100mL를 교반하였다. 상기 용액에 0.1N의 HCl 용액을 가하면서, pH 적정을 수행하였다.

[194] 상기 양극활물질의 제조 직후의 pH 적정을 수행하였고, 이때 양극활물질 표면의 잔류 리튬의 함량을 기록하였다. 이어서, 제조 후 25°C, RH 60%에서 24시간 동안 방치한 후, pH 적정을 수행하였고, 이때의 양극 활물질 표면의 잔류 리튬의 함량을 기록하였다. 그 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

[195] [표2]

	제조 직후		흡습 후		
	LiOH(wt%)	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (wt%)	LiOH(wt%)	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (wt%)	A1/A0
실시예 1	0.42	0.12	0.22	0.15	1.25
실시예 2	0.43	0.11	0.27	0.17	1.55
실시예 3	0.45	0.10	0.30	0.18	1.80
실시예 4	0.39	0.10	0.28	0.16	1.60
실시예 5	0.41	0.11	0.31	0.17	1.55
실시예 6	0.42	0.10	0.29	0.15	1.50
비교예 1	0.43	0.10	0.40	0.21	2.10
비교예 2	0.36	0.10	0.33	0.17	1.70
비교예 4	0.41	0.11	0.30	0.21	1.91

[196] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1~6 및 비교예 2에서 제조한 양극 활물질의 경우, 비교예 1에서 제조한 양극 활물질에 비해 흡습 후 탄산 리튬의 생성률이 비교예 1에 비해 감소된 것을 확인할 수 있었다.

[197] 한편, 비교예 4에서 제조한 양극 활물질의 경우, 도핑 원소로서 Al을 포함하지 않음에 따라 Al을 포함하는 실시예 1~6 및 비교예 2에 비해서는 흡습 후 탄산리튬의 생성률이 높은 것을 확인할 수 있었다.

[198]

[199] **실험예 3: 용량 측정**

[200] 상기 실시예 1~3, 5, 비교예 1~4에서 제조한 양극 활물질을 이용하여 리튬 이차전지를 제조한 후, 상기 이차전지의 용량 특성을 비교하였다.

[201] 이때, 이차전지는 상기 실시예 1~3, 5 및 비교예 1~4에서 각각 제조한 양극 활물질을 사용하는 것을 제외하고는 하기와 같이 동일한 방법을 이용하여 제조하였다. 구체적으로, 상기 실시예 1~3, 5 및 비교예 1~4에서 각각 제조한 양극 활물질, 카본블랙 도전제, 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더를 97:1:2의 중량비로 혼합하고, 이를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 혼합하여 양극 형성용 조성물을 제조하였다. 상기 양극 형성용 조성물을 두께가 8 $\mu$ m인 알루미늄 집전체에 도포한 후, 건조하고, 롤 프레스를 실시하여 양극을 제조하였다. 이어서, 음극 활물질로서 인조흑연, 카본블랙 도전제, 및 바인더로서 카르복시메틸셀룰로오즈, 스티렌 부타디엔 고무를 95:1:1:3의 중량비로 혼합하여 용매인 순수에 첨가하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이를 두께가 15 $\mu$ m인 구리 집전체 상에 도포하고 건조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다. 상기에서 제조한 양극과 음극을 폴리프로필렌/폴리에틸렌 분리막과 함께 적층하여 통상적인 방법으로 폴리머형 전지를 제조한 다음, 이를 전지 케이스에 넣고 에틸렌카보네이트, 디에틸카보네이트 및 디메틸카보네이트를 혼합한 혼합 용매에 1M의 LiPF<sub>6</sub>를 용해시킨 전해액을 주입하여, 상기 실시예 1~3, 5 및 비교예 1~4에 따른 리튬 이차전지를 제조하였다.

[202] 상기와 같이 제조한 실시예 1~3, 5 및 비교예 1~4의 리튬 이차전지 각각에 대하여 25°C에서 0.2C의 정전류로 4.25V까지 0.005C cut off로 충전하였다. 이후, 0.2C 정전류로 2.5V까지 방전을 하고, 이때의 방전 용량을 측정하였다. 이어서, 상기에서 수득한 실시예 1~3, 5 및 비교예 1~4에서 제조한 이차전지를 25°C, RH 60%에서 24시간 동안 방치하여 수분 흡수된 샘플을 제조하였고, 수분 흡수 이후의 용량을 측정하였다. 한편, 제조 직후의 이차전지는 별도로 제조하여, 제조 직후 용량을 측정하였고, 이를 하기 표 3에 나타내었다.

[203] [표3]

	제조 직후 용량(mAh/g)	흡수 이후 용량 (mAh/g)
실시예 1	208.2	206.8
실시예 2	208.3	206.5
실시예 3	207.5	205.0
실시예 5	208.3	206.1
비교예 1	209.3	204.5
비교예 2	207.7	205.8
비교예 3	208.1	206.4
비교예 4	208.0	206.1

[204] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 도핑원소를 포함하지 않은 비교예 1에 비해

실시에 1~3 및 5의 이차전지의 흡습 이후 용량 특성이 높은 것을 확인할 수 있었다. 한편, 도핑 원소로서 Al만 도핑한 비교예 2에 비해서 Al 뿐만 추가 도핑 원소를 포함하는 실시예 1~3 및 5의 이차전지가 흡습 이후 우수한 용량을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[205]

## 청구범위

- [청구항 1] 리튬을 제외한 금속 총 몰수에 대하여, 60몰% 이상의 니켈을 포함하는 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물을 포함하며, 상기 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물은, 도핑원소 M<sup>1</sup>(상기 도핑원소 M<sup>1</sup>은 Al을 포함하는 금속 원소임) 및 도핑원소 M<sup>2</sup>(상기 도핑원소 M<sup>2</sup>는 Mg, La, Ti, Zn, B, W, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ru, Cu, Cd, Ag, Y, Sc, Ga, In, As, Sb, Pt, Au 및 Si로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속 원소임)에 의해 도핑된 것이고, 상기 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물은, 도핑원소 M<sup>1</sup>을 100 내지 10,000 ppm으로 포함하고, 도핑원소 M<sup>1</sup> 및 M<sup>2</sup>가 50:50 내지 99:1의 중량비로 포함된 양극 활물질.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 리튬 전이금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 것인 양극 활물질.  
[화학식 1]  
$$\text{Li}_{1+a}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}^1_w\text{M}^2_v]\text{O}_2$$
상기 화학식 1에서, M<sup>1</sup>은 Al을 포함하는 금속 원소이고, M<sup>2</sup>는 Mg, La, Ti, Zn, B, W, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ru, Cu, Cd, Ag, Y, Sc, Ga, In, As, Sb, Pt, Au 및 Si로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속 원소이고,  $0 \leq a \leq 0.3$ ,  $0.60 \leq x < 1$ ,  $0 < y < 0.35$ ,  $0 < z < 0.35$ ,  $0 < w \leq 0.01$ ,  $0 < v \leq 0.005$ 임.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 M<sup>2</sup>는 Mg, La, 및 Ti로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속 원소인 양극 활물질.
- [청구항 4] 제2항에 있어서, 상기 화학식 1에서  $w \geq v$ 이고,  $1 \leq w/v \leq 15$ 인 양극 활물질.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 양극 활물질은 하기 식 1을 만족하는 것인 양극 활물질.  
[식 1]  
$$1.0 \leq (A1/A0) \leq 1.8$$
상기 A1은 상기 양극 활물질을 상대습도(Relative Humidity, RH) 60%, 25°C의 환경에서 1일 동안 방치한 후 측정된 양극 활물질의 표면에 존재하는 탄산 리튬의 함량이며, 상기 A0는 양극 활물질의 상기 방치 전에 측정된 양극 활물질의 표면에 존재하는 탄산 리튬의 초기 함량임.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 양극 활물질을 상대습도(Relative Humidity, RH) 60%, 25°C의 환경에서 1일 동안 방치한 후 상기 양극 활물질 표면에 존재하는 수산화

리튬 및 탄산 리튬 중 적어도 어느 하나를 포함하는 리튬 부산물의 총함량은 양극 활물질 총 중량 100 중량부에 대하여 0.5 중량부 이하인 양극 활물질.

- [청구항 7] 제1항에 있어서,  
상기 양극 활물질의 평균 입경( $D_{50}$ )은 8 내지  $15\mu\text{m}$ 인 양극 활물질.
- [청구항 8] 양극 집전체, 상기 양극 집전체 상에 형성되는 양극 활물질층을 포함하며,  
상기 양극 활물질층은 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 양극 활물질을 포함하는 것인 양극.
- [청구항 9] 제8항에 따른 양극을 포함하는 리튬 이차전지.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/014740

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 4/485(2010.01)i, H01M 4/131(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/525; C01G 53/00; C30B 29/22; H01M 10/0525; H01M 4/02; H01M 4/131; H01M 4/485; H01M 4/58; H01M 4/505

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above  
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) &amp; Keywords: Ni-Co-Mn based lithium transition metal oxide, doping element, Al, Mg, La, Ti, positive active material, lithium secondary battery

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2018-0121267 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 07 November 2018 See paragraphs [0031]-[0083].	1-9
X	JP 2004-111076 A (SONY CORP.) 08 April 2004 See paragraphs [0009]-[0029].	1-9
X	KR 10-2018-0067775 A (POSCO et al.) 21 June 2018 See paragraphs [0026]-[0040], [0047]-[0056].	1-9
A	JP 2012-506110 A (CHENGDU JINGYUAN NEW MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.) 08 March 2012 See the entire document.	1-9
A	JP 2015-191847 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 02 November 2015 See the entire document.	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family


Date of the actual completion of the international search

12 FEBRUARY 2020 (12.02.2020)

Date of mailing of the international search report

12 FEBRUARY 2020 (12.02.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR


 Korean Intellectual Property Office  
 Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,  
 Daejeon, 35208, Republic of Korea  
 Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2019/014740**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2018-0121267 A	07/11/2018	US 2018-0316005 A1	01/11/2018
JP 2004-111076 A	08/04/2004	None	
KR 10-2018-0067775 A	21/06/2018	CN 110199416 A EP 3553855 A1 KR 10-1918719 B1 KR 10-1918723 B1 KR 10-2018-0067494 A WO 2018-110899 A1	03/09/2019 16/10/2019 14/11/2018 14/11/2018 20/06/2018 21/06/2018
JP 2012-506110 A	08/03/2012	CN 101626080 A CN 101626080 B JP 5702289 B2 KR 10-1604509 B1 KR 10-2011-0086817 A US 2011-0226986 A1 US 8709301 B2 WO 2010-043154 A1	13/01/2010 09/02/2011 15/04/2015 25/03/2016 01/08/2011 22/09/2011 29/04/2014 22/04/2010
JP 2015-191847 A	02/11/2015	JP 6344007 B2	20/06/2018

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**

H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 4/485(2010.01)i, H01M 4/131(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/525; C01G 53/00; C30B 29/22; H01M 10/0525; H01M 4/02; H01M 4/131; H01M 4/485; H01M 4/58; H01M 4/505

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC  
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 니켈-코발트-망간계 리튬 전이금속 산화물(Ni-Co-Mn based lithium transition metal oxide), 도핑원소(doping element), Al, Mg, La, Ti, 양극 활물질(positive active material), 리튬 이차전지(lithium secondary battery)

**C. 관련 문헌**

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2018-0121267 A (삼성전자주식회사 등) 2018.11.07 단락 [0031]-[0083] 참조.	1-9
X	JP 2004-111076 A (SONY CORP.) 2004.04.08 단락 [0009]-[0029] 참조.	1-9
X	KR 10-2018-0067775 A (주식회사 포스코 등) 2018.06.21 단락 [0026]-[0040], [0047]-[0056] 참조.	1-9
A	JP 2012-506110 A (CHENGDU JINGYUAN NEW MATERIALS TECHNOLOGY CO.,LTD.) 2012.03.08 문헌 전체 참조.	1-9
A	JP 2015-191847 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 2015.11.02 문헌 전체 참조.	1-9

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

\* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일  
2020년 02월 12일 (12.02.2020)

국제조사보고서 발송일  
2020년 02월 12일 (12.02.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소  
대한민국 특허청  
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,  
4동 (둔산동, 정부대전청사)  
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관  
권용경  
전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2018-0121267 A	2018/11/07	US 2018-0316005 A1	2018/11/01
JP 2004-111076 A	2004/04/08	없음	
KR 10-2018-0067775 A	2018/06/21	CN 110199416 A EP 3553855 A1 KR 10-1918719 B1 KR 10-1918723 B1 KR 10-2018-0067494 A WO 2018-110899 A1	2019/09/03 2019/10/16 2018/11/14 2018/11/14 2018/06/20 2018/06/21
JP 2012-506110 A	2012/03/08	CN 101626080 A CN 101626080 B JP 5702289 B2 KR 10-1604509 B1 KR 10-2011-0086817 A US 2011-0226986 A1 US 8709301 B2 WO 2010-043154 A1	2010/01/13 2011/02/09 2015/04/15 2016/03/25 2011/08/01 2011/09/22 2014/04/29 2010/04/22
JP 2015-191847 A	2015/11/02	JP 6344007 B2	2018/06/20